

P. G. Pappas // Med Mycol. – 2016. – Vol. 54, № 3. – P. 223–231.

4. Монотерапия прогрессирующего метастатического рака молочной железы пегилированным липосомальным доксорубицином / Д. М. Пономаренко [и др.] // Эффективная фармакотерапия. Онкология, гематология и радиология. – 2017. – № 2. – С. 32–34.

5. Активность ацетилхолинэстеразы в первичной культуре раковой ткани молочной железы пациентки – прогностический показатель реакции организма на полихимиотерапию / Н. А. Шуканова [и др.] // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем : сб. статей междунар. науч. конф., XII съезда Бел. обществ. объединения фотобиол. и биофиз., Минск, 28–30 июня 2016 г.: в 2 т. / БГУ, Ин-т биофизики и клеточной инже-

нерии НАН Беларуси, БООФиБ ; редкол.: И. Д. Вологовский [и др.]. – Минск, 2016. – Т. 1. – С. 400–402.

6. Прогностические факторы при лечении рака молочной железы / Н. А. Шуканова [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 4. – С. 104–108.

Адрес для корреспонденции:

220072, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. Академическая, 27,
Институт биофизики и клеточной
инженерии НАН Беларуси,
лаборатория иммунологии и клеточной биофизики,
тел.: (017) 2842361,
e-mail: bushm-im@yandex.ru,
Бушмакина И. М.

Поступила 29.03.2019 г.

Б. А. Мовчан, А. В. Горностай

НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТАХ: МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ И СТРУКТУРА

**Международный центр электронно-лучевых технологий ИЭС им. Е. О. Патона
НАН Украины, г. Киев, Украина**

В данной статье представлен двухстадийный метод получения наночастиц металлов в водных экстрактах из растительного сырья. Метод заключается в физическом осаждении дискретных покрытий металлов на поверхность растительных объектов с помощью технологии Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) и последующем экстрагировании этих сочетаний в объем деионизированной воды. Исследована форма и структура: средний размер частиц, а также диапазон распределения по размеру полученных наночастиц металлов методом лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС), растровой электронной микроскопии (РЭМ). Также приведены примеры лабораторного и промышленного оборудования EB-PVD для синтеза наноразмерных структур на поверхности растительных объектов.

Ключевые слова: экстракты, получение наночастиц, серебро, медь, железо, EB-PVD, нанотехнология, растительные матрицы.

ВВЕДЕНИЕ

Современный прогресс в области новых конструкционных и функциональных материалов определяют композиционные материалы с наноразмерными структурными элементами. Состав → структура → свойства – аксиома материаловедения, «дорожный указатель» при разработке новых материалов. Анализируя современные материалы, можно видеть, что в этом дви-

жении лидируют материалы со структурными элементами в размерном интервале 1–100 нм. Происходит дальнейшее совершенствование композиционных материалов с наночастицами серебра, в первую очередь для медицины (фармации).

Нанотехнологии и наноматериалы являются фундаментом научно-технической революции в XXI веке. В настоящее время существует много методов синтеза наночастиц. Условно их можно разделить на

химические, физические, смешанные и гибридные (биологические). Каждый из них имеет преимущества и недостатки. Как альтернатива существующим химическим методам обсуждаются биологические методы синтеза наночастиц в растительных экстрактах [1–3].

Для получения наночастиц металлов используют метод последовательной двухстадийной обработки растительных объектов:

1. Физическое осаждение дискретных (островковых) покрытий металлов из паровой фазы в вакууме на поверхности отдельных частей растений: зерен, листьев, цветков, стеблей, корней.

2. Получение водных экстракций этих сочетаний (растительных объектов) с наночастицами осажденного металла.

Испарение металла осуществляют, применяя электронно-лучевые источники нагрева – электронно-лучевые пушки. Электронно-лучевое испарение в вакууме отличается от других методов вакуумного испарения (термического и ионно-плазменного), прежде всего, своей универсальностью, технологической гибкостью, производительностью, экономичностью [4–6].

Современные электронно-лучевые пушки мощностью 50–100 кВт позволяют испарять металлические материалы со скоростью 1,0–3,0 кг пара в час [7–10]. Существуют несколько вариантов испарителей, отличающихся конструкцией и мощностью. На рисунке 1 показана схема испарителя реакторного типа. Реактор из-

готавливается из тугоплавких материалов (графит, молибден) или керамики. Этот вариант испарителя позволяет формировать паровой поток заданной пространственной ориентации, в первую очередь, сверху вниз, и реализовать осаждение пара на твердых и жидких горизонтальных поверхностях, включая порошки и гранулы.

На наш взгляд, актуальной задачей является разработка универсального метода синтеза наночастиц металлов, который давал бы возможность получать наночастицы из большого количества различных металлов, без использования в процессе производства вредных примесей в виде восстановителей, стабилизаторов и мог бы быть масштабируемым.

Цель данной работы – на примере серебра, меди и железа показать технологическую возможность синтеза наночастиц металлов в водных растительных экстрактах, изучить их структуру и распределение по размерам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследованиях применяли лабораторные испарители реакторного типа производительностью 10 г/час для серебра, меди и других нетугоплавких металлов и лабораторную электронно-лучевую установку мощностью 25 кВт и напряжением 20 кВ, разработанную и изготовленную в Международном центре электронно-лучевых технологий Института электросварки им. Е. О. Патона НАНУ.

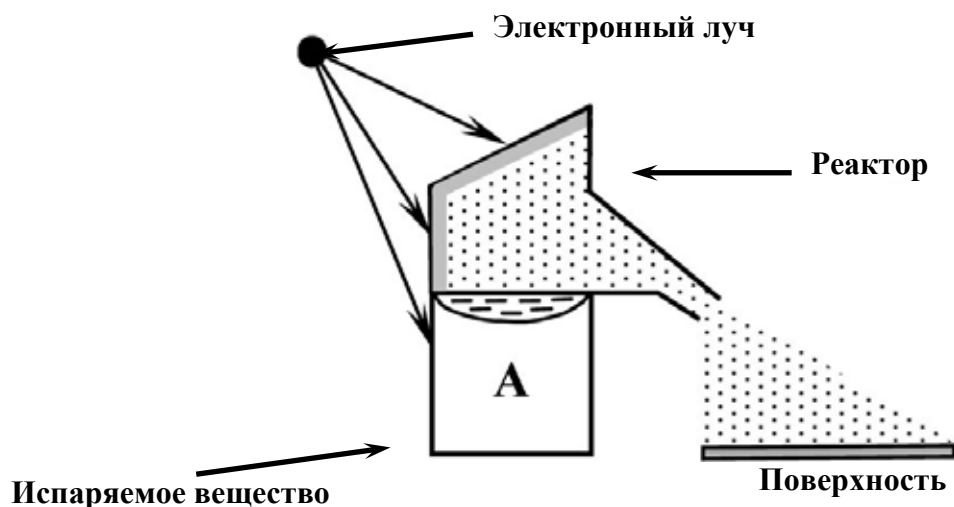


Рисунок 1. – Схема физического процесса испарения металлов и конденсации частиц из реактора на поверхность мишени

Перечень исследуемых растительных объектов и осажденных металлов представлен в таблице. Сухие зерна пшеницы с целью исследования приобретены у производителя ООО «Формула здоровья». Зверобоя трава приобретена в аптеке, производитель ЧАО «Ликтравы». Данный объект исследования представлял собой фрагменты листьев и цветков. Плоды тепличных огурцов и корень хрена приобретали в магазине. Плоды огурца после удаления поверхностного слоя и центральной части измельчали на части кубической формы (гранулы) размером 10x10x10 мм и высушивали при температуре 50 °С в течение 6 час. Таким же способом проводили пробоподготовку корня хрена: его измельчали

на гранулы и высушивали на воздухе при температуре 50 °С в течение 6 часов. Зерна пшеницы и зверобоя траву не подвергали какой-либо предварительной обработке.

Фрагменты и гранулы растительных объектов (таблица) после предварительной пробоподготовки, описанной выше, помещали в плоские медные водоохлаждаемые тигли (тарелки) диаметром 100–150 мм и высотой 15–20 мм. С помощью механических устройств осуществляли их эффективное перемешивание с одновременным «облучением» направленным паровым потоком металла. Вакуум в камере при осаждении покрытий поддерживался практически постоянным, равным $\sim 10^{-3}$ Па. Время экспозиции составляло 4–6 мин.

Таблица. – Список растительных экстрактов

№	Растительные объекты	Осажденный металл	Концентрация металла, мас. %	Цвет экстрактов после настаивания в течение 24 часов
1	Зерна пшеницы	Ag	0,024	Светло-желтый
2	Зерна пшеницы	Cu	0,056	Светло-желтый
3	Зерна пшеницы	Fe	0,047	Светло-желтый
4	Зверобоя трава	Ag	0,066	Светло-коричневый
5	Плоды огурца	Ag	0,070	Светло-коричневый
6	Корень хрена	Ag	0,052	Бесцветный

Температура поверхностей растительных объектов в процессе осаждения покрытий была в интервале 30–60 °С. Для испарения железа применяли испарители прямого испарения из тигля или отраженных паровых потоков.

Экстракты готовили следующим образом: образцы растительных объектов с дискретным металлическим покрытием массой 7,5 г каждый помещали в колбу объемом 100 мл, заливали 50 мл деионизированной воды и выдерживали при температуре 5–6 °С в темноте в течение 1, 5 и 24 часов [11].

Исследования структуры были направлены на определение возможности формирования в водных экстрактах наночастиц металлов Ag, Cu, Fe. Размеры частиц и форму исследовали с помощью методов лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) [12].

Средний размер и диапазон распределения по размеру полученных частиц в водных экстрактах определяли с помощью метода ЛКС на приборе ZetaSize-3 (“Malvern Instruments”, Великобритания) с коррелятором Multi8 computing correlate type 7032 се.

Прибор оборудован гелий-неоновым (He-Ne) лазером с длиной волны 633 нм и мощностью 25 мВт. Диапазон измерения прибора составляет от 1 нм до 20 мкм.

Для каждого из указанных растительных объектов были получены исходные водные экстракты (паспорта) для сравнения со структурой экстрактов после введения металлических частиц.

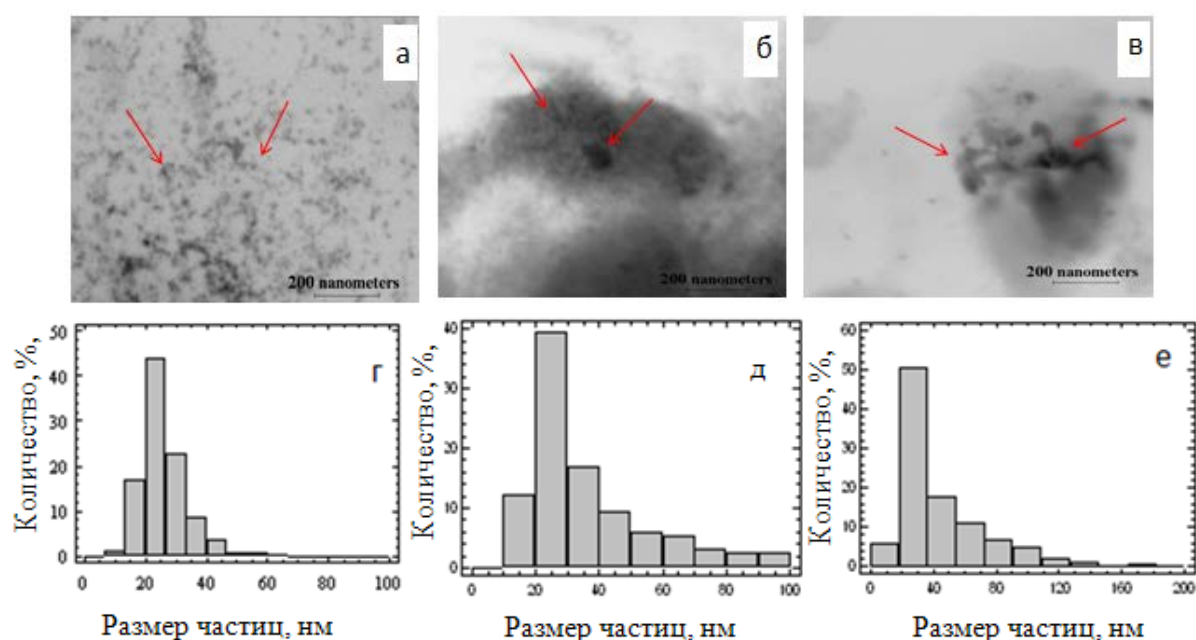
Исследования поверхности растительных объектов после осаждения парового потока проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan Vega3M. Для полученных наночастиц определяли размеры, подсчитывали их общее количество, количество частиц в заданных интервалах и строили гистограммы распределения по размерам с помощью комплекса компьютерных программ Image-Pro + и Statgraphics.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлены микрофотографии и гистограммы распределения наноразмерных частиц металлов на поверхности зерен пшеницы после облу-

чения паровым потоком металла в вакуумной камере. На рисунке 2а приведены наночастицы серебра на поверхности зерен пшеницы, на рисунке 2б – наночастицы меди на поверхности зерен пшеницы, на рисунке 2в – наночастицы железа на поверхности зерен пшеницы. На рисунках 2г, 2д, 2е – гистограммы распределения по размеру полученных наночастиц соответ-

ственно серебра, меди, железа. Полученные наноструктуры (стрелками указаны на рисунке 2 характерные наноструктуры) имеют преимущественно сферическую форму, средний размер наночастиц составляет 24 нм для серебра, 32 нм для меди и 36 нм для железа. Диапазон распределения наночастиц по размеру находится в пределах от 10 до 120 нм.



(а) – зерна пшеницы + Ag, (б) – зерна пшеницы + Cu, (в) – зерна пшеницы + Fe,
(г, д, е) – соответственно гистограммы распределения по размерам

Рисунок 2. – Микрофотографии наночастиц металлов, полученные с помощью РЭМ, и гистограммы распределения по размеру частиц, построенные на их основе

На рисунке 3 представлены полученные методом ЛКС структурные диаграммы экстрактов зерен пшеницы, исходных и с добавками Ag, Cu, Fe, в зависимости от времени экстрагирования 1, 5 и 24 часа.

Как следует из рисунка 3а, экстракт исходной пшеницы имеет достаточно стабильный структурный комплекс в размерном интервале 150–300 нм. На рисунке 3б представлена структурная диаграмма ЛКС экстракта пшеницы с осажденным дискретным покрытием Ag, содержащим 0,024 мас. %, четко демонстрирующая уменьшение размеров частиц до 25 нм с увеличением времени экстрагирования с 1 часа до 24 часов. Подобная зависимость уменьшения размера частиц наблюдается и для экстрактов пшеницы с Cu и Fe, что показано на рисунках 3в, 3г. Для экстрактов пшеницы с Ag наблю-

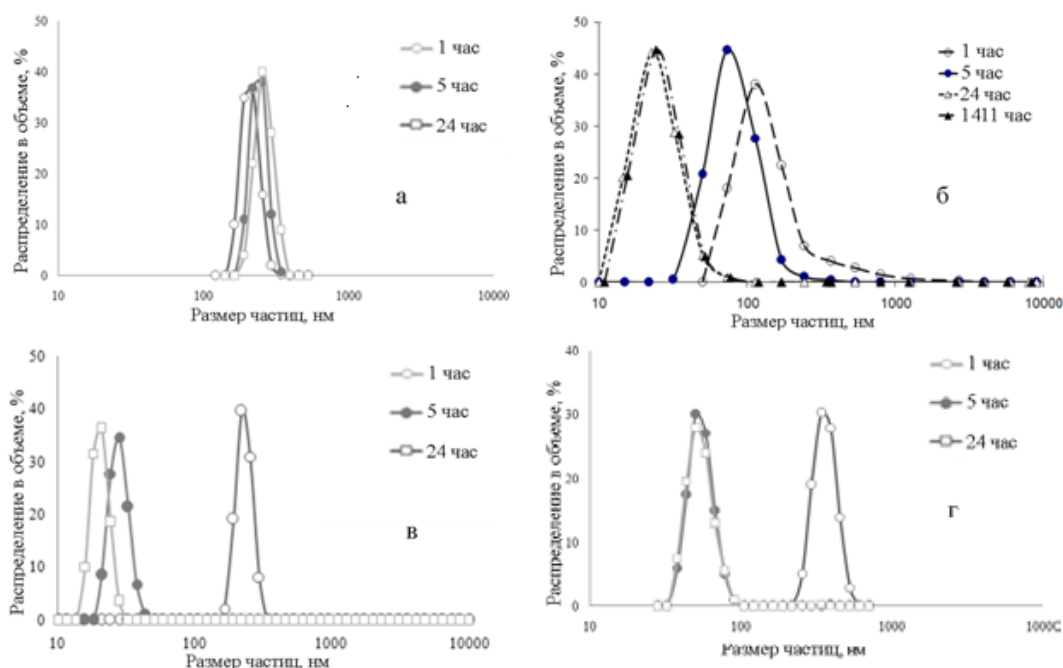
дается стабильность частиц во времени на протяжении 1141 часа (рисунок 3б).

На рисунках 4а и 4б представлены структурные диаграммы водных экстрактов травы зверобоя.

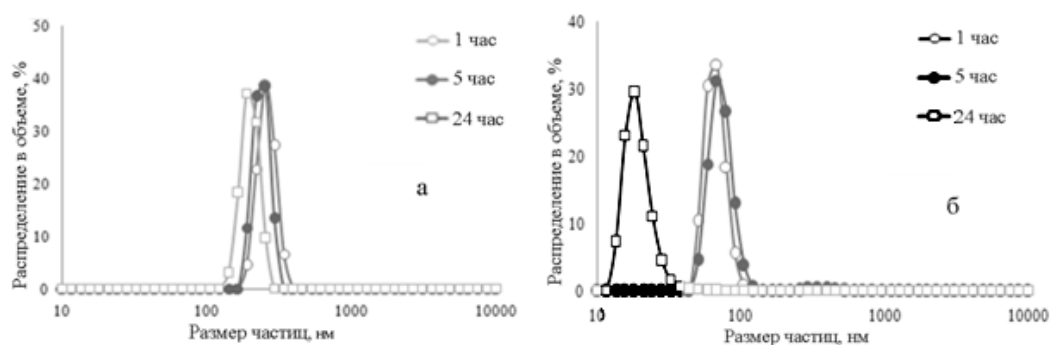
Размеры структурных комплексов исходных экстрактов находятся в интервале 200–300 нм. Образцы, содержащие 0,0704 мас. % Ag, после 24-часовой выдержки в воде демонстрируют четкий структурный максимум – 18 нм.

На рисунках 5а и 5б показаны структурные диаграммы экстрактов плодов огурца.

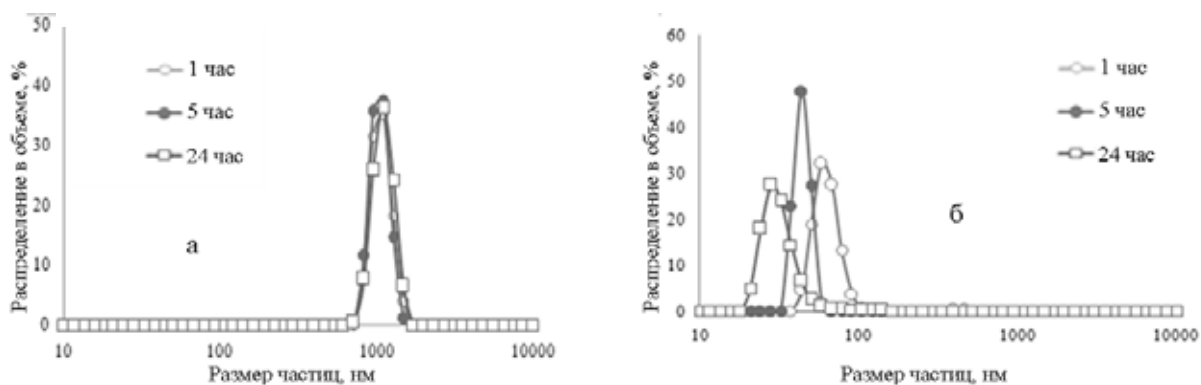
Как следует из рисунка 5, размеры структурных комплексов в исходных экстрактах превышают 1000 нм, а после введения 0,0762 мас. % Ag и выдержки в течение 24 часов снижаются до размера наночастиц – 28 нм.



а – пшеница исходная, б – пшеница + Ag, в – пшеница + Cu, г – пшеница + Fe
Рисунок 3. – Структурные диаграммы ЛКС экстрактов зерен пшеницы в зависимости от времени экстрагирования – 1, 5, 24 часа



а – зверобой исходный, б – зверобой + Ag
Рисунок 4. – Структурные диаграммы ЛКС экстрактов зверобоя травы в зависимости от времени экстрагирования – 1, 5, 24 часа



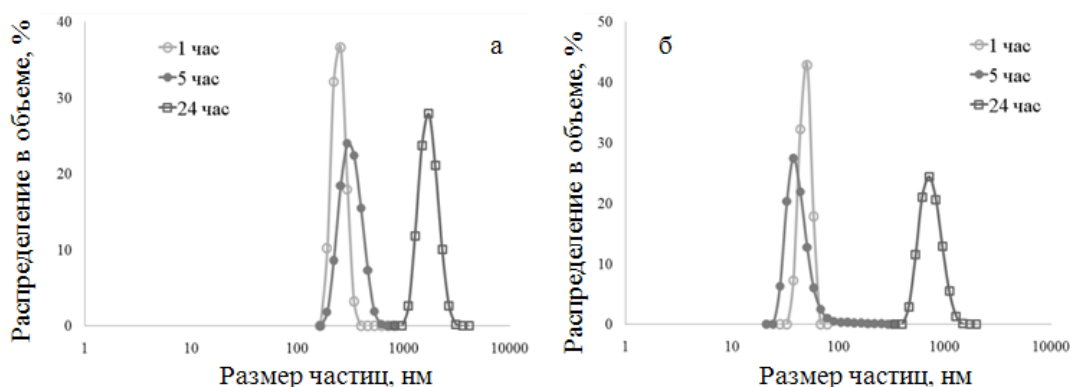
а – плоды огурца исходные, б – плоды огурца + Ag
Рисунок 5. – Структурные диаграммы ЛКС экстрактов плодов огурца в зависимости от времени экстрагирования – 1, 5, 24 часа

В исходном образце (рисунок 6) распределение частиц находится в диапазоне 200–500 нм, с течением времени существенно возрастает, после 24 часов максимум составляет 1,2 мкм. В образцах, содержащих 0,052 мас. % Ag, наблюдается средний размер частиц.

Следует добавить, что подобные закономерности синтеза наночастиц в водных экстрактах характерны для чабреца травы и липы листьев после облучения паровым потоком серебра, не содержащих химически

активных центров (ионов, свободных радикалов), которые не взаимодействуют с осаждаемым металлом (серебром, медью и др.)

Существующее электронно-лучевое оборудование, разработанное и производимое Институтом электросварки им. Е. О. Патона (Международный центр электронно-лучевых технологий), может обеспечить реализацию рассмотренных технологических вариантов получения композиционных наноструктурных материалов (рисунок 7).

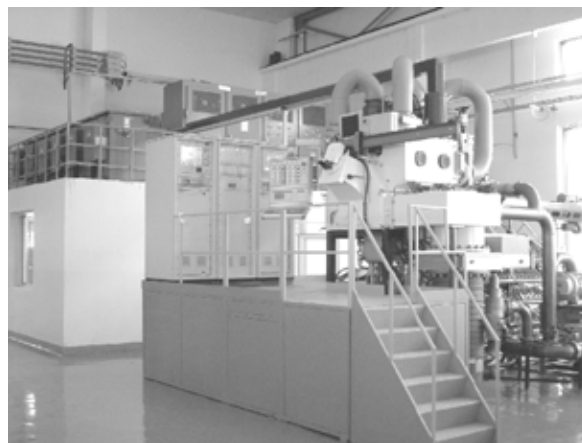


а – корень хрена исходный, б – корень хрена +Ag

Рисунок 6. – Структурные диаграммы ЛКС экстрактов корня хрена в зависимости от времени экстрагирования – 1, 5, 24 часа



а



б

а – лабораторная, б – промышленная

Рисунок 7. – Электронно-лучевые установки для испарения и конденсации веществ в вакууме

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Представленные результаты исследований демонстрируют технологическую, экономическую (дешевое исходное сырье и разработанное промышленное оборудование) и экологическую целесообразность получения наноструктурных

композиций растительных экстрактов с наночастицами металлов, применяя физические процессы испарения и конденсации металлов в вакууме.

2. Электронно-лучевая технология испарения и конденсации, метод EB-PVD и уже существующее оборудование открывают широкую перспективу промышленного про-

изводства наночастиц для медицины, фармации, пищевой промышленности и экологии.

3. Необходимо расширить исследования взаимосвязи наноструктурных композитов с их функциональными свойствами.

4. Электронно-лучевая технология не сопровождается какими-либо вредными выбросами в окружающую среду.

SUMMARY

B. A. Movchan, O. V. Gornostai METAL NANOPARTICLES IN WATER PLANT EXTRACTS: METHOD OF OBTAINING AND STRUCTURE

This article presents a two-stage method for producing metal nanoparticles in aqueous extracts from plant raw materials. The method consists in the physical precipitation of discrete metal coatings onto the surface of plant objects using the Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) technology and the subsequent extraction of these combinations into the volume of deionized water. The shape and structure were studied: the average particle size, as well as the range of the size distribution of the obtained metal nanoparticles by laser correlation spectroscopy (LKS), scanning electron microscopy (SEM). Examples of laboratory and industrial equipment EB-PVD for the synthesis of nanoscale structures on the surface of plant objects are also given.

Keywords: extracts, nanoparticle production, silver, copper, iron, EB-PVD, nanotechnology, plant matrices.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuppusamy, P. Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications-an updated report / P. Kuppusamy, M. M. Yusoff, N. Govindan // Saudi Pharm. J. – 2016. – № 24 (4). – P. 473–484.

2. Makarov, V. V. «Green» Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants / V. V. Makarov // Acta nature. – 2014. – Vol. 6, № 1 (20). – P. 35–44.

3. Swamy, V. S. Green synthesis of silver nanoparticles from the leaf extract of *Santalum album* and its antimicrobial activity / V. S. Swamy, R. Prasad // Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials. – 2012. – Vol. 4, iss. 3. – P. 53–59.

4. Bunshah, R. F. Vacuum evaporation – history, recent development and application

R. F. Bunshah // Z. Metallkd. – 1984. – № 75, (1). – P. 840–846.

5. Paton, B. E. Composite materials deposited from the vapour phase in vacuum Soviet Technologies Review / B. E. Paton, B. A. Movchan // Weld and Surfacing. – 1991. – V. 2. – P. 43–64.

6. Movchan, B. Functionally Graded EB-PVD Coatings / B. Movchan // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 149. – № 2–3. – P. 252–263.

7. Movchan, B. A. Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD / B. A. Movchan, K. Y. Yakovchuk // Surf. Coat. Technol. – 2004. – PP. 85–92, 188–189. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.006.

8. Movchan, B. A. Inorganic materials and coatings produced by EB-PVD / B. A. Movchan // Surf. Eng. – 2006. – № 22 (1). – P. 35–46.

9. Movchan, B. A. Discrete nanosized metallic coatings produced by EB-PVD B. A. Movchan // Surf. Eng. – 2016. – V. 32. – № 4. – P. 258–266.

10. Мовчан, Б. А. Жидкофазные коллоиды серебра и меди, получаемые электронно-лучевым испарением металлов в вакууме / Б. А. Мовчан, А. В. Горностай // Вестник фармации. – 2016. – № 3 (73). – С. 22–29.

11. Спосіб одержання колоїдних розчинів наночастинок металів у дисперсному середовищі: пат. Україна № U201900643 на винахід МПК B01J C23C 14/24 / Б. О. Мовчан, Г. Г. Дідікін, О. В. Горностай, О. К. Петренко. – Зареєстрований 01.02.2019.

12. Detection limits of DLS and UV-VIS spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids / E. Tomaszewska [et al.] // Journal of Nanometer. – 2013. – Vol. 2013. – P. 60–70.

13. Дьюк, Дж. А. Зеленая аптека / Дж. А. Дьюк. – Москва: ЗАО «Издательский Дом Ридерз Дайджест», 2009. – 493 с.

Адрес для корреспонденции:

01005, Украина,

г. Киев, ул. Антоновича, 68,

Международный центр электронно-лучевых технологий института электросварки

им. Е. О. Патона НАН Украины,

тел.: +3(8044)287-13-88,

e-mail: gornostai.o.v@gmail.com,

Горностай А.В.

Поступила 16.01.2019 г.